

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-114762

(43)Date of publication of application : 24.04.2001

(51)Int.Cl.

C07D211/46  
C08K 5/3435  
C08L101/00  
C09K 15/30

(21)Application number : 11-289310

(22)Date of filing : 12.10.1999

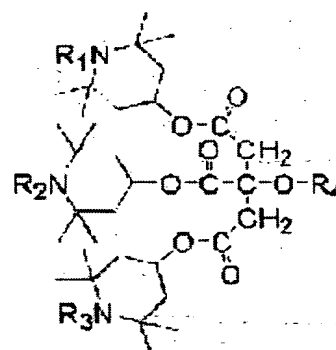
(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(72)Inventor : HIGO MUTSUOKO  
IYAMA HIRONOBU  
OKAMOTO KAZUNARI

## (54) PIPERIDINE COMPOUND, ITS PRODUCTION AND USE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a stabilizer effective for imparting an organic material with excellent discoloration resistance.

SOLUTION: The objective piperidine compound useful as a stabilizer for organic material is expressed by formula (I) (R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> and R<sub>3</sub> are each independently H or a 2-18C acyl and at least one of the above groups is a 2-18C acyl; R<sub>4</sub> is a 2-18C acyl).

(I)

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

03.07.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of extinction of right]

## \* NOTICES \*

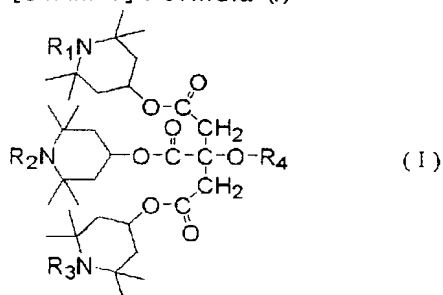
JPO and NCIPJ are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

[Claim (s)]

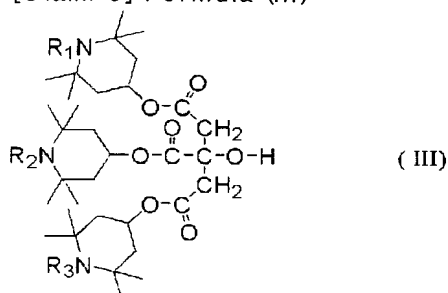
[Claim 1] Formula (I)



(Among a formula, although R1, R2, and R3 express a hydrogen atom or the acyl group of carbon numbers 2-18 independently, respectively, these at least one expresses the acyl group of carbon numbers 2-18.) R4 expresses the acyl group of carbon numbers 2-18. Piperidine system compound shown.

[Claim 2] R4 Formula (II) R5-C(O)- (II) (R5 also has [ the inside of a formula, and ] the alkyl group, low-grade alkyl group, and/or low-grade alkenyl radical of carbon numbers 1-17 — the cycloalkyl radical of some carbon numbers 3-10 —) also having a low-grade alkyl group and/or a hydroxyl group and that the phenyl group of some carbon numbers 6-14 or a phenyl group has a low-grade alkyl group and/or a hydroxyl group also express the phenyl alkylene group of some carbon numbers 7-17. The piperidine system compound according to claim 1 characterized by being the radical chosen from the acyl group of the carbon numbers 2-18 shown.

[Claim 3] Formula (III)



(— R1, R2, and R3 have the same semantics as the above among a formula.) — piperidyl shown hydroxy carboxylate — formula (IV)

R4-X (IV)

(R4 has the same semantics as the above among a formula.) X expresses a halogen atom, -OR7, -OR4, or -NR eight R9, and R7, R8, and R9 express a hydrogen atom or a low-grade alkyl group. The manufacture approach of the piperidine system compound according to claim 1 characterized by acylating with the acylating agent shown

[Claim 4] R4 — formula (II) R5-C(O)- (II) — (— the inside of a formula and R5 have the same semantics as the above.) — the manufacture approach of the piperidine system compound according to claim 3 characterized by being the radical chosen from the acyl group of the carbon numbers 2-18 shown.

[Claim 5] Claim 1, the stabilizer for organic materials which makes the piperidine system compound of a publication an active principle at either of two.

[Claim 6] The stabilization approach of the organic material characterized by making claim 1 and either of two contain the piperidine system compound of a publication.

[Claim 7] Claim 1, the stabilization organic material constituent which makes either of two come to contain the piperidine system compound of a publication.

[Translation done.]

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-114762

(P2001-114762A)

(43) 公開日 平成13年4月24日 (2001.4.24)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード (参考)
C 0 7 D 211/46		C 0 7 D 211/46	4 C 0 5 4
C 0 8 K 5/3435		C 0 8 K 5/3435	4 H 0 2 5
C 0 8 L 101/00		C 0 8 L 101/00	4 J 0 0 2
C 0 9 K 15/30		C 0 9 K 15/30	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平11-289310

(22) 出願日 平成11年10月12日 (1999.10.12)

(71) 出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 肥後 陸子

大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内

(72) 発明者 井山 浩暢

大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内

(74) 代理人 100093285

弁理士 久保山 隆 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ピペリジン系化合物、その製法及びその用途

(57) 【要約】

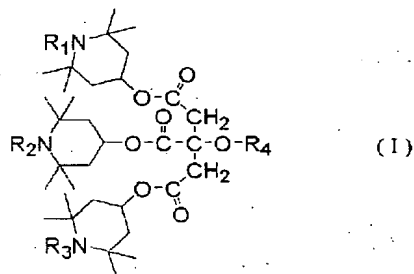
【課題】

耐着色性に優れた有機材料用

安定剤を提供する。

【解決手段】

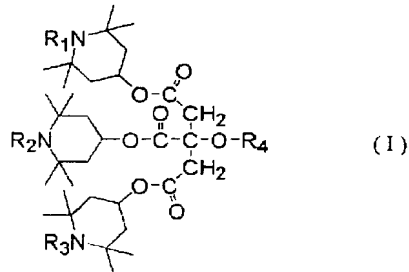
式 (1)



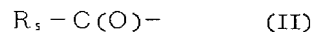
(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>は、それぞれ独立に水素原子又は炭素数2～18のアシル基を表すが、これらの少なくともひとつは炭素数2～18のアシル基を表す。R<sub>4</sub>は、炭素数2～18のアシル基を表す。)で示されるピペリジン系化合物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】式(I)

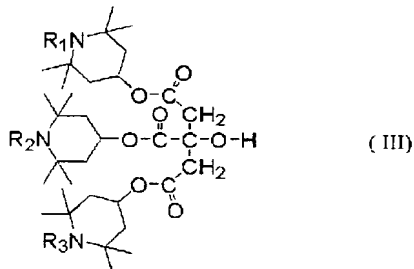


(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 及び $R_3$ は、それぞれ独立に水素原子又は炭素数2～18のアシル基を表すが、これらの少なくともひとつは炭素数2～18のアシル基を表す。 $R_4$ は、炭素数2～18のアシル基を表す。)で示されるビペリジン系化合物。

【請求項2】 $R_4$ が、式(II)

(式中、 $R_4$ は炭素数1～17のアルキル基、低級アルキル基及び／又は低級アルケニル基を有することもある炭素数3～10のシクロアルキル基、低級アルキル基及び／又は水酸基を有することもある炭素数6～14のフェニル基、或いはフェニル基が低級アルキル基及び／又は水酸基を有することもある炭素数7～17のフェニルアルキレン基を表す。)で示される炭素数2～18のアシル基から選ばれる基であることを特徴とする請求項1記載のビペリジン系化合物。

【請求項3】式(III)



(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 及び $R_3$ は、前記と同じ意味を有する。)で示されるビペリジン ヒドロキシカルボキシレート、式(IV)



(式中、 $R_4$ は、前記と同じ意味を有する。 $X$ はハロゲン原子、 $-OR_7$ 、 $-OR_8$ 又は $-NR_9R_{10}$ を表し、 $R_7$ 、 $R_8$ 及び $R_9$ は水素原子又は低級アルキル基を表す。)で示されるアシル化剤でアシル化することを特徴とする請求項1記載のビペリジン系化合物の製造方法。

【請求項4】 $R_4$ が、式(II)

(式中、 $R_4$ は、前記と同じ意味を有する。)で示される炭素数2～18のアシル基から選ばれる基であることを特

徴とする請求項3記載のビペリジン系化合物の製造方法。

【請求項5】請求項1、2いずれかに記載のビペリジン系化合物を有効成分とする有機材料用安定剤。

【請求項6】請求項1、2いずれかに記載のビペリジン系化合物を含有せしめることを特徴とする有機材料の安定化方法。

【請求項7】請求項1、2いずれかに記載のビペリジン系化合物を含有させてなる安定化有機材料組成物。

10 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規なビペリジン系化合物、その製法及びその有機材料用安定剤としての用途に関する。

【0002】

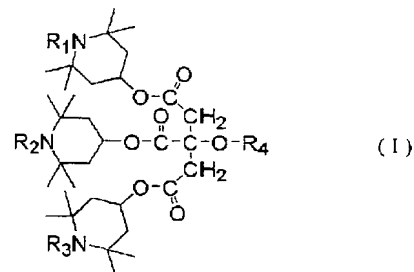
【従来の技術、発明が解決しようとする課題】熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、天然又は合成ゴムなどの有機材料は、光により劣化し、軟化、脆化、変色等の現象を伴ってその物性が著しく低下することは良く知られている。このような光による劣化を防止する目的で、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)セバケート、トリス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)2-ヒドロキシ-1,2,3-プロパントリカルボキシレート、トリス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)2-アセチルオキシ-1,2,3-プロパントリカルボキシレート等のビペリジノールのカルボキシレート類が提案されている(例えば、特開昭52-100543号公報、特開昭52-112648号公報等)。

【0003】しかしながら、上記のようなカルボキシレート類は、フェノール系酸化防止剤とともに有機材料に含有せしめた場合、燃焼ガス等により着色するという難点があり、この点において満足し得るものではなかった。本発明者等は、耐着色性に優れたビペリジノールのカルボキシレートを見出すべく、鋭意検討を重ねた結果、特定の2-アセチルオキシ-1,2,3-トリカルボキシレートが、耐着色性に著しく優れることを見出し、本発明を完成した。

【0004】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、式(I)

40



(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 及び $R_3$ は、それぞれ独立に水素原子又は炭素数2～18のアシル基を表すが、これらの少なく

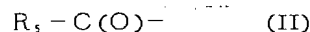
50

ともひとつは炭素数2～18のアシル基を表す。R<sub>1</sub>は、炭素数2～18のアシル基を表す。)で示される耐着色性に優れたビペリジン系化合物、その製法及びその有機材料用安定剤としての用途を提供するものである。

【0005】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。本発明の式(Ⅰ)で示されるビペリジン系化合物において、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>は、それぞれ独立に水素原子又は炭素数2～18のアシル基を表すが、これらの少なくともひとつは炭素数2～18のアシル基を表す。R<sub>1</sub>は、炭素数2～18のアシル基を表す。

【0006】ここで、炭素数2～18のアシル基としては、例えば式(Ⅱ)



(式中、R<sub>1</sub>は炭素数1～17のアルキル基、低級アルキル基及び/又は低級アルケニル基を有することもある炭素数3～10のシクロアルキル基、低級アルキル基及び/又は水酸基を有することもある炭素数6～14のフェニル基、或いはフェニル基が低級アルキル基及び/又は水酸基を有することもある炭素数7～17のフェニルアルキレン基を表す。)で示される基等が挙げられる。

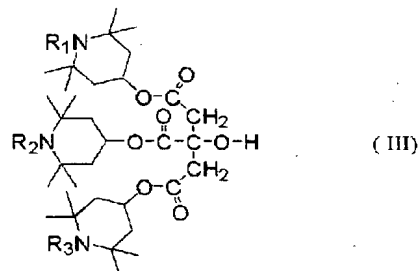
【0007】炭素数1～17のアルキル基の代表例としては、例えばメチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、n-ブチル、t-ブチル、n-ペンチル、t-ペンチル等の低級アルキル基の他に、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、2,4,4-トリメチルペンチル、2-エチルヘキシル、1,1,3,3-テトラメチルブチル、ノニル、デシル、ドデシル、テトラデシル、ヘキサデシル、ヘプタデシル等が挙げられる。また低級アルケニル基の代表例としては、例えばビニル、プロペニル、ブテニル、i-ブテニル等が挙げられ、低級アルキル基及び/又は低級アルケニル基を有することもある炭素数3～10のシクロアルキル基の代表例としては、例えばシクロプロピル、2,2-ジメチルシクロプロピル、2,2,4,4-テトラメチルシクロプロピル、2,2-ジメチル-3-(2,2-ジハロビニル)シクロプロピル、2,2-ジメチル-3-i-ブテニルシクロプロピル、シクロペンチル、メチルシクロペンチル、シクロヘキシル、メチルシクロヘキシル、ブチルシクロヘキシル、シクロヘプチル等が挙げられる。

【0008】低級アルキル基及び/又は水酸基を有することもある炭素数6～14のフェニル基の代表例としては、例えばフェニルの他に前記したと同様な低級アルキル基が置換したフェニル、ヒドロキシフェニル、3-t-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル、3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル等が挙げられる。またフェニル基が低級アルキル基及び/又は水酸基を有することもある炭素数7～17のフェニルアルキレン基の代表例としては、例えば上記のようなフェニル基で置換された炭素数2～3のアルキレン等が挙げられる。

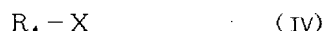
【0009】R<sub>1</sub>は、前記式(Ⅱ)で示されるアシル基で

あることが好ましく、中でもR<sub>1</sub>が炭素数1～17のアルキル基、低級アルキル基や低級アルケニル基等を有することもある炭素数3～10のシクロアルキル基、低級アルキル基や水酸基等を有することもある炭素数6～14のフェニル基、フェニル基や低級アルキル基や水酸基を有することもある炭素数7～17のフェニルアルキレン基等から選ばれるアシル基であることが好ましく、とりわけR<sub>1</sub>がメチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、n-ブチル、t-ブチル、n-ペンチル、t-ペンチル、2,4,4-トリメチルペンチル、2-エチルヘキシル、1,1,3,3-テトラメチルブチル、デシル、ドデシル、テトラデシル、ヘキサデシル、ヘプタデシル等の炭素数8～17のアルキル基、2,2,4,4-テトラメチルシクロプロピル、2,2-ジメチル-3-(2,2-ジハロビニル)シクロプロピル、2,2-ジメチル-3-i-ブテニルシクロプロピル等のシクロアルキル基、フェニル、3-t-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル、3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル等のフェニル基、(3-t-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)エチル、(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)エチル等のフェニルアルキレン基などから選ばれるアシル基であることが好ましい。

【0010】本発明のビペリジン系化合物(Ⅰ)は、例えば式(Ⅲ)



(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>は、前記と同じ意味を有する。)で示されるビペリジン ヒドロキシカルボキシレート、式(Ⅳ)



(式中、R<sub>4</sub>は、前記と同じ意味を有する。Xはハロゲン原子、-OR<sub>5</sub>、-OR<sub>6</sub>、又は-NR<sub>5</sub>R<sub>6</sub>を表し、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>及びR<sub>7</sub>は水素原子又は低級アルキル基を表す。)で示されるアシル化剤でアシル化することにより製造し得る。

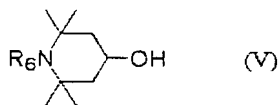
【0011】アシル化反応は、公知の方法、例えば「新実験化学講座14、有機化合物の合成と反応(Ⅱ)」第1002～1022頁(1977年12月20日 丸善株式会社発行)に記載の方法等に準拠して実施することができる。反応は、溶媒下又は無溶媒下を実施され、溶媒を用いる場合、その溶媒としては、例えばベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、ニトロベンゼン等の芳香族炭化水素、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラ

ン、1,4-ジオキサン等のエーテル類、クロロホルム、四塩化炭素、モノクロロベンゼン、ジクロロメタン、ジクロロエタン、ジクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素などが挙げられる。溶媒を使用する場合は、ビペリジルヒドロキシカルボキシレート(III)に対して、通常3～50重量倍程度、好ましくは3～15重量倍程度使用される。

【0012】アシル化剤(IV)は、ビペリジルヒドロキシカルボキシレート(III)に対して、通常1～5当量程度、好ましくは1～2当量程度使用される。R<sub>4</sub>が異なる2種以上のカルボン酸類を用いる場合には、その混合物を反応させることもできるし、順次反応させることもできる。アシル化反応は、通常0～150℃程度、好ましくは10～80℃程度で実施される。アシル化剤としては、酸ハロゲン化物が好ましく使用される。この場合は、アミン類、ピリジン類、ピロリジン類、アミド類などの脱ハロゲン化水素剤の存在下で反応させることが好ましい。

【0013】ここでアミン類としては、一級アミン、二級アミン、三級アミンいずれでも良く、例えば $\epsilon$ -ブチルアミン、 $\epsilon$ -ペンチルアミン、 $\epsilon$ -ヘキシルアミン、 $\epsilon$ -オクチルアミン、ジ- $\epsilon$ -ブチルアミン、ジ- $\epsilon$ -ペンチルアミン、ジ- $\epsilon$ -ヘキシルアミン、ジ- $\epsilon$ -オクチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、N,N-ジメチルアニリン、N,N-ジエチルアニリン等が挙げられるが、好ましくはトリエチルアミンである。またピリジン類としては、例えばピリジン、4-アミノピリジン、4-(N,N-ジメチルアミノ)ピリジン、ピコリン等が挙げられるが、好ましくはピリジンである。ピロリジン類としては、例えば1-メチル-2-ピロリジン等が挙げられる。またアミド類としては、例えばN,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等が挙げられるが、好ましくはN,N-ジメチルホルムアミドである。脱ハロゲン化水素剤を用いる場合は、酸ハロゲン化物に対して通常1～4当量程度、好ましくは1～2当量程度使用される。反応後、必要に応じて、中和、抽出、水洗、低沸分留去などを実施することにより、反応マスから本発明のビペリジン系化合物を取出すことができる。また取出したビペリジン系化合物は、各種のクロマトグラフィー、再結晶、蒸留等の精製手段により、更に精製することもできる。

【0014】ここで、本発明のビペリジン系化合物(I)の原料であるビペリジルヒドロキシカルボキシレート(III)は、例えば、特開昭52-112648号公報等に記載の方法に準拠して、クエン酸の低級アルキルエステルに式(V)



(式中、R<sub>5</sub>は、水素原子又は炭素数2～18のアシル基を表す。)で示されるビペリジノール類から選ばれる1種又は2種以上を反応せしめることにより製造し得る。

もちろんクエン酸やその酸ハライドに、公知方法に準拠してビペリジノール類(V)を反応させることにより製造することもできる。

【0015】かくして得られる本発明のビペリジン系化合物(I)は、有機材料の光劣化等に対して安定化するのに有効である。本発明により安定化することができる有機材料としては、例えば次のようなものが挙げられ、それぞれ単独のもの、あるいは二種以上の混合物を安定化することができるが、これらの有機材料に限定されるものではない。

【0016】(1) ポリエチレン、例えば高密度ポリエチレン(HDPE)、低密度ポリエチレン(LDPE)、直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)、(2) ポリプロピレン、(3) メチルペンテンポリマー、(4) EEA(エチレン・アクリル酸エチル共重合)樹脂、(5) エチレン・酢酸ビニル共重合樹脂、(6) ポリスチレン類、例えばポリスチレン、ポリ(p-メチルスチレン)、ポリ(α-メチルスチレン)、(7) AS(アクリロニトリル・スチレン共重合)樹脂、(8) ABS(アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合)樹脂、(9) AAS(特殊アクリルゴム・アクリロニトリル・スチレン共重合)樹脂、(10) ACS(アクリロニトリル・塩素化ポリエチレン・スチレン共重合)樹脂、

【0017】(11) 塩素化ポリエチレン、ポリクロロブレン、塩素化ゴム、(12) ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、(13) メタクリル樹脂、(14) エチレン・ビニルアルコール共重合樹脂、(15) フッ素樹脂、(16) ポリアセタール、(17) ポリフェニレンエーテル樹脂およびポリフェニレンサルファイド樹脂、(18) ポリウレタン、(19) ポリアミド、(20) ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、

【0018】(21) ポリカーボネート、(22) ポリアクリレート、(23) ポリスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、(24) 芳香族ポリエステル樹脂、(25) エポキシ樹脂、(26) ジアリルフタレートブリポリマー、(27) シリコーン樹脂、(28) 不飽和ポリエステル樹脂、(29) アクリル変性ベンゾグアナミン樹脂、(30) ベンゾグアナミン・メラミン樹脂、(31) ユリア樹脂

【0019】(32) ポリブタジエン、(33) 1,2-ポリブタジエン、(34) ポリイソブレン、(35) スチレン・ブタジエン共重合体、(36) ブタジエン・アクリロニトリル共重合体、(37) エチレン・プロピレン共重合体、(38) シリコーンゴム、(39) エピクロルヒドリンゴム、(40) アクリルゴム、(41) 天然ゴム、

【0020】(42) 塩素ゴム系塗料、(43) ポリエステル樹脂塗料、(44) ウレタン樹脂塗料、(45) エポキシ樹脂

10

20

30

40



塗料、(46) アクリル樹脂塗料、(47) ビニル樹脂塗料、(48) アミノアルキド樹脂塗料、(49) アルキド樹脂塗料、(50) ニトロセルロース樹脂塗料、(51) 油性塗料、【0021】上記ポリオレフィン、特に限定はなく、例えば、ラジカル重合によって得られたものでも良く、周期表Ivb、Vb、VIbもしくはVIII族の金属を含有する触媒を用いる重合により製造されたものでも良い。かかる金属を含有する触媒としては、1つ以上の配位子、例えば $\pi$ あるいは $\sigma$ 結合によって配位する酸化物、ハロゲン化合物、アルコレート、エステル、アリール等を有する金属錯体であっても良く、これらの錯体はそのままであっても塩化マグネシウム、塩化チタン、アルミナ、酸化ケイ素等の基材に担持されていても良い。ポリオレフィンとしては、例えばチーグラー・ナッタ触媒、TNZ触媒、メタロセン触媒、フィリップス触媒、ブルックハート触媒等を用いて製造されたものが好ましく使用される。

【0022】本発明のビベリジン系化合物(1)を含有せしめて、有機材料を安定化する場合、ビベリジン系化合物(1)は、有機材料100重量部に対して、通常、0.01~5重量部程度の範囲で使用するのが好ましい。0.01重量部未満では安定化効果が必ずしも十分ではなく、また5重量部を越えて含有せしめても、それに見合うだけの効果の向上が得られず、経済的に不利となる。

【0023】本発明のビベリジン系化合物(1)を有機材料に含有せしめるにあたっては、必要に応じてさらに他の添加剤、例えばフェノール系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、過酸化水素スカベンジャー、ポリアミド安定剤、ヒドロキシルアミン、滑剤、可塑剤、難燃剤、造核剤、金属不活性化剤、帯電防止剤、顔料、充填剤、アンチブロッキング剤、界面活性剤、加工助剤、発泡剤、乳化剤、光沢剤、中和剤、更には9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスホフェナンスレン-10-オキシド等の着色改良剤や、米国特許4,325,853号、4,338,244号、5,175,312号、5,216,053号、5,252,643号、4,316,611号明細書、DE-A-4,316,622号、4,316,876号明細書、EP-A-589,839、591,102号明細書等に記載のベンゾフラン類、インドリン類等の補助安定剤などを含有させることもできる。これらの添加剤はもちろん、ビベリジン系化合物(1)と同時に配合することもできるし、またビベリジン系化合物(1)とは別の段階で配合することもできる。

【0024】ここで、フェノール系酸化防止剤としては、例えば次のようなものが挙げられる。

(1) アルキル化モノフェノールの例

2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、2,4,6-トリ-*t*-ブチルフェノール、2,6-ジ-*t*-ブチルフェノール、2-*t*-ブチル-4,6-ジメチルフェノール、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-エチルフェノール、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-*n*-ブチルフェノール、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-イソブチルフェノール、

2,6-ジシクロペンチル-4-メチルフェノール、2-( $\alpha$ -メチルシクロヘキシル)-4,6-ジメチルフェノール、2,6-ジ-*o*-クロキシルフェノール、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メトキシメチルフェノール、2,6-ジ-*n*-ニル-4-メチルフェノール、2,4-ジメチル-6-(1'-メチルウンデシル-1'-イル)フェノール、2,4-ジメチル-6-(1'-メチルヘプタデシル-1'-イル)フェノール、2,4-ジメチル-6-(1'-メチルトリデシル-1'-イル)フェノールおよびそれらの混合物など。

【0025】(2) アルキルチオメチルフェノールの例  
2,4-ジ-*o*-クロキシルチオメチル-6-*t*-ブチルフェノール、2,4-ジ-*o*-クロキシルチオメチル-6-メチルフェノール、2,4-ジ-*o*-クロキシルチオメチル-6-エチルフェノール、2,6-ジ-*o*-クロキシルチオメチル-4-*n*-ニルフェノールおよびそれらの混合物など。

(3) ヒドロキノン及びアルキル化ヒドロキノンの例  
2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メトキシフェノール、2,5-ジ-*t*-ブチルヒドロキノン、2,5-ジ-*t*-アミルヒドロキノン、2,6-ジフェニル-4-オクタデシルオキシフェノール、2,6-ジ-*t*-ブチルヒドロキノン、2,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシアニソール、3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニルステアレート、ビス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)アジベートおよびそれらの混合物など。

【0026】(4) トコフェロールの例  
 $\alpha$ -トコフェロール、 $\beta$ -トコフェロール、 $\gamma$ -トコフェロール、 $\delta$ -トコフェロールおよびそれらの混合物など。

(5) ヒドロキシル化チオジフェニルエーテルの例  
2,2'-チオビス(6-*t*-ブチルフェノール)、2,2'-チオビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2,2'-チオビス(4-*o*-クロキシルフェノール)、4,4'-チオビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4,4'-チオビス(2-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4,4'-チオビス(3,6-ジ-*t*-アミルフェノール)、4,4'-(2,6-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)ジスルフィドなど。

【0027】(6) アルキリデンビスフェノールおよびその誘導体の例

2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス[4-メチル-6-( $\alpha$ -メチルシクロヘキシル)フェノール]、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-シクロヘキシルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-*n*-ニルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェノール)、2,2'-エチリデンビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェノール)、2,2'-エチリデンビス(4-イソブチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス[6-( $\alpha$ -メチルベンジル)-4-*n*-ニルフェノール]、2,2'-メチレンビス[6-( $\alpha$ ,  $\alpha$ -

ジメチルベンジル)-4-ノニルフェノール]、4,4'-メチレンビス(6-*t*-ブチル-2-メチルフェノール)、4,4'-メチレンビス(2,6-ジ-*t*-ブチルフェノール)、4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1,1-ビス(5-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)ブタン、2,6-ビス(3-*t*-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシベンジル)-4-メチルフェノール、1,1,3-トリス(5-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)ブタン、1,1-ビス(5-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)-3-*n*-ドデシルメルカプトブタン、エチレングリコールビス[3,3'-ビス-3'-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)ブチレート]、ビス(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ジシクロペンタジエン、ビス[2-(3'-*t*-ブチル-2'-ヒドロキシ-5'-メチルベンジル)-6-*t*-ブチル-4-メチルフェニル]テレフタレート、1,1-ビス(3,5-ジメチル-2-ヒドロキシフェニル)ブタン、2,2-ビス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(5-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)-4-*n*-ドデシルメルカプトブタン、1,1,5,5-テトラ(5-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)ペンタンおよびそれらの混合物など。

【0028】(7) O-、N-およびS-ベンジル誘導体の例

3,5,3',5'-テトラ-*t*-ブチル-4,4'-ジヒドロキシジベンジルエーテル、オクタデシル-4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルベンジルメルカプトアセテート、トリス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)アミン、ビス(4-*t*-ブチル-3-ヒドロキシ-2,6-ジメチルベンジル)ジチオテレフタレート、ビス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)スルフィド、イソオクチル-3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルメルカプトアセテートおよびそれらの混合物など。

(8) ヒドロキシベンジル化マロネート誘導体の例

ジオクタデシル-2,2-ビス(3,5-ジ-*t*-ブチル-2-ヒドロキシベンジル)マロネート、ジオクタデシル-2-(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)マロネート、ジドデシルメルカプトエチル-2,2-ビス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)マロネート、ビス[4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)フェニル]-2,2-ビス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)マロネートおよびそれらの混合物など。

(9) 芳香族ヒドロキシベンジル誘導体の例

1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、1,4-ビス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2,3,5,6-テトラメチルベンゼン、2,4,6-トリス(3,5-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)フェノールおよびそれらの混合物など。

【0029】(10) トリアジン誘導体の例

2,4-ビス(*n*-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ

-*t*-ブチルアニリノ)-1,3,5-トリアジン、2-*n*-オクチルチオ-4,6-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-*t*-ブチルアニリノ)-1,3,5-トリアジン、2-*n*-オクチルチオ-4,6-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-*t*-ブチルフェノキシ)-1,3,5-トリアジン、2,4,6-トリス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-フェノキシ)-1,3,5-トリアジン、トリス(4-*t*-ブチル-3-ヒドロキシ-2,6-ジメチルベンジル)イソシアヌレート、トリス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、2,4,6-トリス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニルエチル)-1,3,5-トリアジン、2,4,6-トリス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニルプロピル)-1,3,5-トリアジン、トリス(3,5-ジシクロヘキシル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、トリス[2-(3',5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシシンナモイルオキシ)エチル]イソシアヌレートおよびそれらの混合物など。

【0030】(11) ベンジルホスホネート誘導体の例  
ジメチル-3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネート、ジエチル-3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネート、ジオクタデシル-3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネート、ジオクタデシル-5-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-3-メチルベンジルホスホネート、3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸モノエステルのカルシウム塩およびそれらの混合物など。

(12) アシルアミノフェノール誘導体の例

4-ヒドロキシラウリル酸アニリド、4-ヒドロキシステアリン酸アニリド、オクチル-N-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)カルバネートおよびそれらの混合物など。

(13)  $\beta$ -(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸と以下の一価または多価アルコールとのエステル

メタノール、エタノール、オクタノール、オクタデカノール、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサングリコール、1,9-ノナンジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、チオエチレングリコール、スピログリコール、トリエチレングリコール、ペンタエリスリトール、トリス(ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、N,N'-ビス(ヒドロキシエチル)オキサミド、3-チアウンデカノール、3-チアペンタデカノール、トリメチルヘキサングリオール、トリメチロールプロパン、4-ヒドロキシメチル-1-ホスファ-2,6,7-トリオキサビシクロ[2,2,2]オクタンおよびそれらの混合物など。

【0031】(14)  $\beta$ -(5-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロピオン酸と以下の一価または多価アルコールとのエステル

メタノール、エタノール、オクタノール、オクタデカノール、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,

4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,9-ノナンジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、チオエチレングリコール、スピログリコール、トリエチレングリコール、ペンタエリスリトール、トリス(ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、N,N'-ビス(ヒドロキシエチル)オキサミド、3-チアウンデカノール、3-チアペンタデカノール、トリメチルヘキサジオール、トリメチロールプロパン、4-ヒドロキシメチル-1-ホスファ-2,6,7-トリオキサビシクロ[2,2,2]オクタンおよびそれらの混合物など。

(15)  $\beta$ -(3,5-ジシクロヘキシル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸と以下の一価または多価アルコールとのエステル

メタノール、エタノール、オクタノール、オクタデカノール、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,9-ノナンジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、チオエチレングリコール、スピログリコール、トリエチレングリコール、ペンタエリスリトール、トリス(ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、N,N'-ビス(ヒドロキシエチル)オキサミド、3-チアウンデカノール、3-チアペンタデカノール、トリメチルヘキサジオール、トリメチロールプロパン、4-ヒドロキシメチル-1-ホスファ-2,6,7-トリオキサビシクロ[2,2,2]オクタンおよびそれらの混合物など。

【0032】(16) 3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル酢酸と以下の一価または多価アルコールとのエステル

メタノール、エタノール、オクタノール、オクタデカノール、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,9-ノナンジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、チオエチレングリコール、スピログリコール、トリエチレングリコール、ペンタエリスリトール、トリス(ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、N,N'-ビス(ヒドロキシエチル)オキサミド、3-チアウンデカノール、3-チアペンタデカノール、トリメチルヘキサジオール、トリメチロールプロパン、4-ヒドロキシメチル-1-ホスファ-2,6,7-トリオキサビシクロ[2,2,2]オクタンおよびそれらの混合物など。

(17)  $\beta$ -(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸のアミド

N,N'-ビス[3-(3',5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオニル]ヒドラジン、N,N'-ビス[3-(3',5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオニル]ヘキサメチレンジアミン、N,N'-ビス[3-(3',5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオニル]トリメチレンジアミンおよびそれらの混合物など。

【0033】またイオウ系酸化防止剤としては、例えば次のようなものが挙げられる。ジラウリル 3,3'-チオ

ジプロピオネート、トリデシル 3,3'-チオジプロピオネート、ジミリスチル 3,3'-チオジプロピオネート、ジステアリル 3,3'-チオジプロピオネート、ラウリルステアリル 3,3'-チオジプロピオネート、ネオペンタンテトライルテトラキス(3-ラウリルチオプロピオネート)など。またリン系酸化防止剤としては、例えば次のようなものが挙げられる。トリフェニルホスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、トリス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト、トリラウリルホスファイト、トリオクタデシルホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、ジイソデシルペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2,4-ジ-*t*-ブチル-6-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2,4,6-トリ-*t*-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、トリスステアリルソルビトールトリホスファイト、テトラキス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)-4,4'-ジフェニレンジホスホナイト、2,2'-メチレンビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)2-エチルヘキシルホスファイト、2,2'-エチリデンビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)フルオロホスファイト、ビス(2,4-ジ-*t*-ブチル-6-メチルフェニル)エチルホスファイト、ビス(2,4-ジ-*t*-ブチル-6-メチルフェニル)メチルホスファイト、2-(2,4,6-トリ-*t*-ブチルフェニル)-5-エチル-5-ブチル-1,3,2-オキサホスホリナン、2,2',2''-ニトリロ[トリエチル-トリス(3,3',5,5'-テトラ-*t*-ブチル-1,1'-ビフェニル-2,2'-ジイル)ホスファイト]およびそれらの混合物など。

【0034】また紫外線吸収剤としては、例えば次のようなものが挙げられる。

(1) サリシレート誘導体の例

フェニル サリシレート、4-*t*-ブチルフェニル サリシレート、2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル 3',5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシベンゾエート、4-*t*-オクチルフェニル サリシレート、ビス(4-*t*-ブチルベンゾイル)レゾルシノール、ベンゾイルレゾルシノール、ヘキサデシル 3',5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシベンゾエート、オクタデシル 3',5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシベンゾエート、2-メチル-4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル 3',5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシベンゾエートおよびそれらの混合物など。

(2) 2-ヒドロキシベンゾフェノン誘導体の例

2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、ビス(5-ベンゾイル-4-ヒドロキシ-2-メトキシフェニル)メタン、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベ

10

20

30

40

50

ンゾフェノンおよびそれらの混合物など。

【0035】(3) 2-(2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾールの例

2-(2'-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3',5'-ジ-*t*-ブチル-2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(5'-*t*-ブチル-2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-*t*-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3'-*t*-ブチル-2'-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3'-*s*-ブチル-2'-ヒドロキシ-5'-*t*-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-4'-オクチルオキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3',5'-ジ-*t*-アミル-2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3',5'-ビス( $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-[(3'-*t*-ブチル-2'-ヒドロキシフェニル)-5'-(2-オクチルオキシカルボニルエチル)フェニル]-5-クロロベンゾトリアゾール、2-[3'-*t*-ブチル-5'-[2-(2-エチルヘキシルオキシ)カルボニルエチル]-2'-ヒドロキシフェニル]-5-クロロベンゾトリアゾール、2-[3'-*t*-ブチル-2'-ヒドロキシ-5'-(2-メトキシカルボニルエチル)フェニル]-5-クロロベンゾトリアゾール、2-[3'-*t*-ブチル-2'-ヒドロキシ-5'-(2-メトキシカルボニルエチル)フェニル]ベンゾトリアゾール、2-[3'-*t*-ブチル-2'-ヒドロキシ-5-(2-オクチルオキシカルボニルエチル)フェニル]ベンゾトリアゾール、2-[3'-*t*-ブチル-2'-ヒドロキシ-5'-[2-(2-エチルヘキシルオキシ)カルボニルエチル]フェニル]ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3-(3,4,5,6-テトラヒドロフタルイミドメチル)-5-メチルフェニル]ベンゾトリアゾール、2-(3,5-ジ-*t*-ブチル-2'-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3'-ドデシル-2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾールおよび2-[3'-*t*-ブチル-2'-ヒドロキシ-5'-(2-イソオクチルオキシカルボニルエチル)フェニル]ベンゾトリアゾールの混合物、2,2'-メチレンビス[6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)フェノール、2,2'-メチレンビス[4-*t*-ブチル-6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール]、ポリ(3~11)(エチレングリコール)と2-[3'-*t*-ブチル-2'-ヒドロキシ-5'-(2-メトキシカルボニルエチル)フェニル]ベンゾトリアゾールとの縮合物、ポリ(3~11)(エチレングリコール)とメチル 3-[3-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-5-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル]プロピオネートとの縮合物、2-エチルヘキシル 3-[3-*t*-ブチル-5-(5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-ヒドロキシフェニル]プロピオネート、オクチル 3-[3-*t*-ブチル-5-(5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-ヒドロキシフェニル]プロピオネート、メチル 3-[3-*t*-ブチル-5-(5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-ヒドロ

キシフェニル]プロピオネート、3-[3-*t*-ブチル-5-(5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-ヒドロキシフェニル]プロピオン酸およびそれらの混合物など。

【0036】光安定剤としては、例えば次のようなものが挙げられる。

(1) ヒンダードアミン系光安定剤の例

ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ビペリジル)セバケート、ビス(N-オクトキシ-2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)セバケート、ビス(N-ベンジルオキシ-2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)セバケート、ビス(N-シクロヘキシルオキシ-2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)セバケート、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ビペリジル)2-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-ブチルマロネート、ビス(1-アクロイル-2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)2,2-ビス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-ブチルマロネート、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ビペリジル)デカンジオエート、4-[3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ]-1-[2-(3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ)エチル]-2,2,6,6-テトラメチルビペリジン、テトラキス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレート、テトラキス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ビペリジル)1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレート、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸と1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ビペリジノールおよび1-トリデカノールとの混合エステル化物、

【0037】1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸と1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ビペリジノールおよび3,9-ビス(2'-ヒドロキシ-1,1-ジメチルエチル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカンとの混合エステル化物、ジメチルサクシネートと1-(2'-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルビペリジンとの重縮合物、ポリ[(6-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)イミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジイル((1,2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)イミノ)ヘキサメチレン((2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)イミノ)]、N,N',4,7-テトラキス[4,6-ビス(N-ブチル-N-(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ビペリジル)アミノ)-1,3,5-トリアジン-2-イル]-4,7-ジアザデカン-1,10-ジアミン、N,N',4-トリス[4,6-ビス(N-ブチル-N-(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ビペリジル)アミノ)-1,3,5-トリアジン-2-イル]-4,7-ジアザデカン-1,10-ジアミンおよびそれらの混合物など。

【0038】(2) アクリレート系光安定剤の例

エチル  $\alpha$ -シアノ- $\beta$ ,  $\beta$ -ジフェニルアクリレート、イソオクチル  $\alpha$ -シアノ- $\beta$ ,  $\beta$ -ジフェニルアクリレート、メチル  $\alpha$ -カルボメトキシシナメート、メチル  $\alpha$ -シアノ- $\beta$ -メチル-p-メトキシシ

シナメート、ブチル $\alpha$ -シアノ- $\beta$ -メチル-p-メトキシシナメート、メチル $\alpha$ -カルボメトキシ-p-メトキシシナメートおよびN-( $\beta$ -カルボメトキシ- $\beta$ -シアノビニル)-2-メチルインドリンおよびそれらの混合物など。

(3) ニッケル系光安定剤の例

2,2'-チオビス-[4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)フェノール]のニッケル錯体、ニッケルジブチルジチオカルバメート、モノアルキルエステルのニッケル塩、ケトキシムのニッケル錯体およびそれらの混合物など。

【0039】(4) オキサミド系光安定剤の例

4,4'-ジオクチルオキシオキサニリド、2,2'-ジエトキシオキサニリド、2,2'-ジオクチルオキシ-5,5'-ジ- $\epsilon$ -ブチルアニリド、2,2'-ジドデシルオキシ-5,5'-ジ- $\epsilon$ -ブチルアニリド、2-エトキシ-2'-エチルオキサニリド、N,N'-ビス(3-ジメチルアミノプロピル)オキサミド、2-エトキシ-5- $\epsilon$ -ブチル-2'-エトキシアニリド、2-エトキシ-5,4'-ジ- $\epsilon$ -ブチル-2'-エチルオキサニリドおよびそれらの混合物など。

(5) 2-(2-ヒドロキシフェニル)-1,3,5-トリアジン系光安定剤の例

2,4,6-トリス(2-ヒドロキシ-4-オクチルオキシフェニル)-1,3,5-トリアジン、2-(2-ヒドロキシ-4-オクチルオキシフェニル)-4,6-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-1,3,5-トリアジン、2-(2,4-ジヒドロキシフェニル)-4,6-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-1,3,5-トリアジン、2,4-ビス(2-ヒドロキシ-4-プロピルオキシフェニル)-6-(2,4-ジメチルフェニル)-1,3,5-トリアジン、2-(2-ヒドロキシ-4-オクチルオキシフェニル)-4,6-ビス(4-メチルフェニル)-1,3,5-トリアジン、2-(2-ヒドロキシ-4-ドデシルオキシフェニル)-4,6-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-1,3,5-トリアジン、2-[2-ヒドロキシ-4-(2-ヒドロキシ-3-ブチルオキシプロポキシ)フェニル]-4,6-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-1,3,5-トリアジン、2-[2-ヒドロキシ-4-(2-ヒドロキシ-3-オクチルオキシプロポキシ)フェニル]-4,6-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-1,3,5-トリアジンおよびそれらの混合物など。

【0040】また金属不活性化剤としては、例えば次のようなものが挙げられる。N,N'-ジフェニルオキサミド、N-サリチラル-N'-サリチロイルヒドラジン、N,N'-ビス(サリチロイル)ヒドラジン、N,N'-ビス(3,5-ジ- $\epsilon$ -ブチル-4-ヒドロキシフェニルプロピオニル)ヒドラジン、3-サリチロイルアミノ-1,2,4-トリアゾール、ビス(ベンジリデン)オキサリルジヒドラジド、オキサニリド、イソフタロイルジヒドラジド、セバコイルビスフェニルヒドラジド、N,N'-ビス(サリチロイル)オキサリルジヒドラジド、N,N'-ビス(サリチロイル)チオプロピオニルジヒドラジドおよびそれらの混合物など。

【0041】また過酸化水素スカベンジャーとしては、例えば $\beta$ -チオジプロピオン酸のエステル、メルカプトベ

ンゾイミダゾール、2-メルカプトベンゾイミダゾールの亜鉛塩、ジブチルジチオカルバミン酸の亜鉛塩、ジオクタデシルジスルフィド、ペンタエリスリトールテトラキス( $\beta$ -ドデシルメルカプト)プロピオネートおよびそれらの混合物等が挙げられる。ポリアミド安定剤としては、例えばヨウ化物またはリン化合物の銅または2価のマンガン塩およびそれらの混合物等が挙げられる。またヒドロキシアミンとしては、例えばN,N-ジベンジルヒドロキシアミン、N,N-ジエチルヒドロキシアミン、N,N-ジオクチルヒドロキシアミン、N,N-ジラウリルヒドロキシアミン、N,N-ジテトラデシルヒドロキシアミン、N,N-ジヘキサデシルヒドロキシアミン、N,N-ジオクタデシルヒドロキシアミン、N-ヘキサデシル-N-オクタデシルヒドロキシアミン、N-ヘプタデシル-N-オクタデシルヒドロキシアミンおよびそれらの混合物等が挙げられる。また中和剤としては、例えばステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム、ヒドロタルサイト(塩基性マグネシウム・アルミニウム・ヒドロキシ・カーボネート・ハイドレード)、メラミン、アミン、ポリアミド、ポリウレタンおよびそれらの混合物等が挙げられる。滑剤としては、例えばパラフィン、ワックス等の脂肪族炭化水素、炭素数8~22の高級脂肪酸、炭素数8~22の高級脂肪酸金属(AI、Ca、Mg、Zn)塩、炭素数8~22の脂肪族アルコール、ポリグリコール、炭素数4~22の高級脂肪酸と炭素数4~18の脂肪族1価アルコールとのエステル、炭素数8~22の高級脂肪酸アミド、シリコーン油、ロジン誘導体などが挙げられる。

【0042】また造核剤としては、例えば次のようなものが挙げられる。ナトリウム 2,2'-メチレンビス(4,6-ジ- $\epsilon$ -ブチルフェニル)ホスフェート、[リン酸-2,2'-メチレンビス(4,6-ジ- $\epsilon$ -ブチルフェニル)]ジヒドロオキシアルミニウム、ビス[リン酸-2,2'-メチレンビス(4,6-ジ- $\epsilon$ -ブチルフェニル)]ヒドロオキシアルミニウム、トリス[リン酸-2,2'-メチレンビス(4,6-ジ- $\epsilon$ -ブチルフェニル)]アルミニウム、ナトリウムビス(4- $\epsilon$ -ブチルフェニル)ホスフェート、安息香酸ナトリウムなどの安息香酸金属塩、p-t-ブチル安息香酸アルミニウム、1,3:2,4-ビス(O-ベンジリデン)ソルビトール、1,3:2,4-ビス(O-メチルベンジリデン)ソルビトール、1,3:2,4-ビス(O-エチルベンジリデン)ソルビトール、1,3-O-3,4-ジメチルベンジリデン-2,4-O-ベンジリデンソルビトール、1,3-O-ベンジリデン-2,4-O-3,4-ジメチルベンジリデンソルビトール、1,3:2,4-ビス(O-3,4-ジメチルベンジリデン)ソルビトール、1,3-O-p-クロロベンジリデン-2,4-O-3,4-ジメチルベンジリデンソルビトール、1,3-O-3,4-ジメチルベンジリデン-2,4-O-p-クロロベンジリデンソルビトール、1,3:2,4-ビス(O-p-クロロベンジリデン)ソルビトールおよびそれらの混合物など。また充填剤としては、例えば

炭酸カルシウム、珪酸塩、ガラス繊維、アスベスト、タルク、カオリン、マイカ、硫酸バリウム、カーボンブラック、カーボンファイバー、ゼオライトおよびそれらの混合物等が挙げられる。

【0043】これらの添加剤のうち好ましく用いられるものは、フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系光安定剤、過酸化合物スカベンジャーおよび中和剤である。特に好ましいフェノール系酸化防止剤としては、以下の化合物が挙げられ、これらは2種以上使用し得る。2,6-ジ-*tert*-ブチル-4-メチルフェノール、2,4,6-トリ-*tert*-ブチルフェノール、2,4-ジ-*tert*-ブチル-6-メチルフェノール、2,2'-チオビス(6-*tert*-ブチルフェノール)、4,4'-チオビス(3-メチル-6-*tert*-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-*tert*-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス[4-メチル-6-( $\alpha$ -メチルシクロヘキシル)フェノール]、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-シクロヘキシルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4,6-ジ-*tert*-ブチルフェノール)、2,2'-エチリデンビス(4,6-ジ-*tert*-ブチルフェノール)、4,4'-メチレンビス(6-*tert*-ブチル-2-メチルフェノール)、4,4'-メチレンビス(2,6-ジ-*tert*-ブチルフェノール)、4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-*tert*-ブチルフェノール)、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1,1-ビス(5-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)ブタン、1,1,3-トリス(5-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)ブタン、エチレングリコールビス[3,3-ビス-3'-*tert*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル]ブチレート]、

【0044】2,4,6-トリス(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-フェノキシ)-1,3,5-トリアジン、トリス(4-*tert*-ブチル-3-ヒドロキシ-2,6-ジメチルベンジル)イソシアヌレート、トリス(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、トリス[2-(3',5'-ジ-*tert*-ブチル-4'-ヒドロキシシンナモイルオキシ)エチル]イソシアヌレート、ジエチル-3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネート、ジ-*n*-オクタデシル-3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネート、3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸モノエステルのカルシウム塩、*n*-オクタデシル-3-(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、ネオペンタントライルテトラキス(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシシンナメート)、チオジエチレンビス(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシシンナメート)、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、3,6-ジオキサオクタメチレンビス(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシシンナメート)、ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシシンナメート)、トリエチレングリコールビス(5-*tert*-チ

ル-4-ヒドロキシ-3-メチルシンナメート)、3,9-ビス[2-(3-(3-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ)-1,1-ジメチルエチル]-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5・5]ウンデカン、*N,N'*-ビス[3-(3',5'-ジ-*tert*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオニル]ヒドラジン、*N,N'*-ビス[3-(3',5'-ジ-*tert*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオニル]ヘキサメチレンジアミンなど。

【0045】また特に好ましいリン系酸化防止剤としては、以下のものが挙げられ、これらは2種以上使用し得る。トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、トリス(2,4-ジ-*tert*-ブチルフェニル)ホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2,4-ジ-*tert*-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2,4-ジ-*tert*-ブチル-6-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2,6-ジ-*tert*-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、テトラキス(2,4-ジ-*tert*-ブチルフェニル)-4,4'-ジフェニレンジホスホナイト、2,2'-メチレンビス(4,6-ジ-*tert*-ブチルフェニル)-2-エチルヘキシルホスファイト、2,2'-エチリデンビス(4,6-ジ-*tert*-ブチルフェニル)フルオロホスファイト、ビス(2,4-ジ-*tert*-ブチル-6-メチルフェニル)エチルホスファイト、2-(2,4,6-トリ-*tert*-ブチルフェニル)-5-エチル-5-ブチル-1,3,2-オキサホスホリナン、2,2',2''-ニトリロ[トリエチルトリス(3,3',5,5'-テトラ-*tert*-ブチル-1,1'-ビフェニル-2,2'-ジイル)ホスファイトなど。

【0046】また特に好ましい紫外線吸収剤としては、以下のものが挙げられ、これらは2種以上使用し得る。フェニルサリシレート、4-*tert*-ブチルフェニルサリシレート、2,4-ジ-*tert*-ブチルフェニル3',5'-ジ-*tert*-ブチル-4'-ヒドロキシベンゾエート、4-*tert*-オクチルフェニルサリシレート、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、ビス(5-ベンゾイル-4-ヒドロキシ-2-メトキシフェニル)メタン、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3',5'-ジ-*tert*-ブチル-2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(5'-*tert*-ブチル-2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-*tert*-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3'-*tert*-ブチル-2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3'-*s*-ブチル-2'-ヒドロキシ-5'-*tert*-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-4'-オクチルオキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3',5'-ジ-*tert*-アミル-2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3',5'-ビス( $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジ

ル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾールなど。

【0047】また特に好ましい光安定剤としては、以下のものが挙げられ、これらは2種以上使用し得る。ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ビペリジル)セバケート、ビス(N-オクトキシ-2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)セバケート、ビス(N-ベンジルオキシ-2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)セバケート、ビス(N-シクロヘキシルオキシ-2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)セバケート、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ビペリジル)-2-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-ブチルマロネート、ビス(1-ア

クロイル-2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)-2,2-ビス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-ブチルマロネート、テトラキス(1,2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)-1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレート  
【0048】テトラキス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ビペリジル)-1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレート、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸と1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ビペリジノールおよび1-トリデカノールとの混合エステル化物、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸と1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ビペリジノールおよび3,9-ビス(2-ヒドロキシ-1,1-ジメチルエチル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5・5]ウンデカンとの混合エステル化物、ジメチルサクシネートと1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルビペリジンの重縮合物など。

【0049】ビペリジン系化合物(1)、あるいは必要に応じて使用されるその他の添加剤を有機材料に配合するにあたっては、均質な混合物を得るための公知のあらゆる方法および装置を用いることができる。例えば有機材料が固体ポリマーである場合は、ビペリジン系化合物(1)あるいはさらにその他の添加剤を、その固体ポリマーに直接ドライブレンドすることもできるし、またビペリジン系化合物(1)あるいはさらにその他の添加剤をマスターバッチの形で、固体ポリマーに配合することもできる。有機材料が液状ポリマーである場合はその他、重合途中あるいは重合直後のポリマー溶液に、ビペリジン系化合物(1)あるいはさらにその他の添加剤の溶液または分散液の形で配合することもできる。一方、有機材料が油などの液体である場合は、ビペリジン系化合物(1)あるいはさらにその他の添加剤を直接添加して溶解させることもできるし、またビペリジン系化合物(1)あるいはさらにその他の添加剤を液状媒体に溶解または懸濁させた状態で添加することもできる。

【0050】

【発明の効果】本発明のビペリジン系化合物(1)は、耐着色性に優れ、ポリオレフィンなどの熱可塑性樹脂をはじめとする各種有機材料の光安定剤等として優れた性能を示し、この化合物を含有せしめた有機材料は、光劣

化等に対して安定であり、高品質の製品となる。

【0051】

【実施例】以下に実施例を示して、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

【0052】実施例1

トリス(1-アセチル-2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)2-アセチルオキシ-1,2,3-プロパントリカルボキシレートの製造例

10 攪拌下トリス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)2-ヒドロキシ-1,2,3-プロパントリカルボキシレート18.5g、無水酢酸130gとノルマルヘプタン100mlの混合物を120~130度に加熱し、反応で副生する酢酸をノルマルヘプタンと共沸留去し、さらに低沸分を留去した。これにトルエン100gと10%炭酸ナトリウム水100gを加えて攪拌、静置、分液することにより有機相を得、次いで濾液から低沸分を留去し、淡黄色の液体23.3gを得た。FD-MS M+=777

【0053】比較例1

トリス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)2-アセチルオキシ-1,2,3-プロパントリカルボキシレートの製造例

30 攪拌下、トリス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)2-ヒドロキシ-1,2,3-プロパントリカルボキシレート18.3gとトルエン150mlの混合物に、トリエチルアミン10.1g、次いで塩化アセチル7.5gを、それぞれ30分かけて加えた後、室温で24時間攪拌を続けた。これから析出した結晶を濾過により除き、次いで濾液から低沸分を留去し、淡黄色の液体18.8gを得た。FD-MS M+=651

【0054】実施例2

供試試料(化合物単独または等重量混合物)を98℃のメタンガス燃焼ガスに4時間曝露して、変色度合いを次の3段階による目視判定で評価した。数値の小さいものは、耐変色性に優れる。なお、燃焼ガス曝露に用いた装置は、直径25cm、長さ70cmのステンレス製円筒であり、下部より燃焼ガスを発生させ、上部に試料を入れたシャレーを配置することにより、試料と燃焼ガスとを接触させた。

<判定基準>

1：変色なし、2：わずかに変色、3：変色

【0055】<供試化合物>

化-1：テトラキス-[メチレン-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン

化-2：(実施例1で製造)トリス(1-アセチル-2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)2-アセチルオキシ-1,2,3-プロパントリカルボキシレート

化-3：(比較例1で製造)トリス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)2-アセチルオキシ-1,2,3-プロパントリカルボキシレート

化-4: ポリ[6-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)イミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジイル][(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ]ヘキサメチレン[(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノール]

{0056}

{表1}

	実 施 例		比 較 例			
	1	2	1	2	3	
化-1	—	1	1	1	1	10
化-2	1	1	—	—	—	
化-3	—	—	—	1	—	
化-4	—	—	—	—	1	
変色性	1	1	2	3	3	

フロントページの続き

(72)発明者 岡本 一成  
大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住  
友化学工業株式会社内

F ターム(参考) 4C054 AA02 BB03 CC04 DD04 DD08  
EE01 FF03 FF26  
4H025 AA91  
4J002 AA001 AB021 AC011 AC031  
AC041 AC061 AC071 AC081  
AC091 AC121 BB031 BB061  
BB071 BB121 BB151 BB171  
BB221 BB241 BC031 BC051  
BC061 BC081 BC091 BD041  
BD101 BD121 BE031 BF051  
BG001 BG041 BG051 BG101  
BN101 BN121 BN151 BP021  
CB001 CC161 CC181 CC191  
CD001 CF001 CF011 CF061  
CF071 CF161 CF211 CG001  
CH041 CH071 CH091 CK021  
CL001 CN011 CN031 CP031  
EU086 FD020 FD046 FD050  
FD070 FD090 FD100 FD170  
FD310 FD320